

Mfg. quartz crucible for Czochralski semiconductor crystals

Patent Number: DE19541372
 Publication date: 1996-05-23
 Inventor(s): SHELLEY ROBERT DUNCAN (US); LOU VICTOR LIEN-KONG (US)
 Applicant(s):: GEN ELECTRIC (US)
 Requested Patent: JP8268727
 Application Number: DE19951041372 19951107
 Priority Number(s): US19940339539 19941115
 IPC Classification: C03B20/00 ; C03B19/04 ; C30B15/10
 EC Classification: C30B15/10 ; C30B35/00B ; C03B19/09B
 Equivalents: FR2726820

Abstract

A graphite melting pot in a rotating housing (22) is filled with quartz sand particles (10). Centrifugal force causes the sand to cling to the sides of the vessel in the desired form of the crucible. Electrodes (14) form a luminous arc that rapidly melts the particles to create the crucible (18). He or N2 is introduced through a pipe (34) and passed, by means of vacuum, spacers and openings (26,30) in the graphite vessel, through the forming crucible to replace the residual gases. This reduces the formation of bubbles and fills the cavities so formed with He or N2.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-268727

(43) 公開日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int. Cl.

識別記号 序内整理番号

F I

技術表示箇所

C03B 20/00

C03B 20/00

B01L 3/04

B01L 3/04

C03B 19/04

C03B 19/04

C04B 35/64

C30B 15/10

C30B 15/10

C04B 35/64

A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平7-296431

(71) 出願人 390041542

(22) 出願日 平成7年(1995)11月15日

ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
GENERAL ELECTRIC CO
MPANY

(31) 優先権主張番号 08/339539

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スネ
クタデ、リバーロード、1番

(32) 優先日 1994年11月15日

(72) 発明者 ロバート・ダンカン・シェリー

(33) 優先権主張国 米国 (US)

アメリカ合衆国、オハイオ州、チェスター
ランド、シーダ・ロード、10503番

(72) 発明者 ビクター・リン・コン・ルー

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スネ
クタデ、モーガン・アベニュー、910番

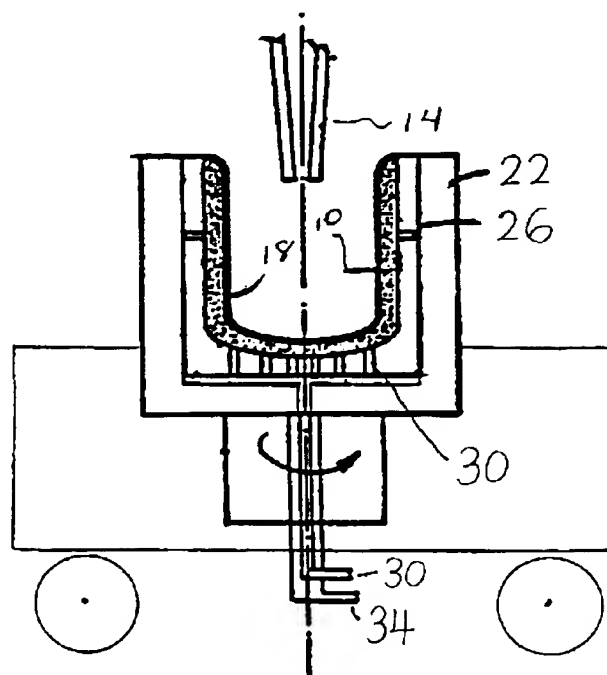
(74) 代理人 弁理士 生沼 徳二

(54) 【発明の名称】 融解石英るつぼ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 使用時における気泡成長の低減を示すと共に、融解時における気泡数及び気泡サイズの減少を示す融解石英るつぼの製造方法を提供する。

【解決手段】 回転する融解ポット内にケイ砂を投入して、遠心力の作用下でボウル状の形にし、このケイ砂を融解しかつ融合するのに十分な温度に加熱し、ヘリウム又は水素のごとき急速拡散ガスをケイ砂中に通過させて、ケイ砂中に形成されたボイド中に存在する残留ガスを排除する。かかる急速拡散ガスはボイド中に残存する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ケイ砂の入った融解ポットを回転させることにより、遠心力の作用で前記ケイ砂が底部及び連続した側壁を有するボウル状の形態を示すようにし、(b) 前記ケイ砂を融解しかつ融合するのに十分な温度に前記ケイ砂を加熱し、かつ(c) 前記ケイ砂中に急速拡散ガスを導入することにより、前記ケイ砂中に形成されたポイド中に存在する残留ガスを排除する工程を含むことを特徴とする融解石英るつぼの製造方法。

【請求項2】 前記急速拡散ガスがヘリウム又は水素である請求項1記載の方法。

【請求項3】 ヘリウム又は水素を用いて前記ポイド中に存在する残留ガスを排除するため、前記側壁の内面上にスキン層を形成する工程を含む請求項2記載の方法。

【請求項4】 前記ケイ砂の間から残留ガスを除去するため、前記融解ポットの底部に真空を作用させて急速拡散ガスの流れを生み出す工程を含む請求項1記載の方法。

【請求項5】 前記ケイ砂を融合させ、そして前記ケイ砂中に形成されたポイド中に急速拡散ガスを保持する工程を含む請求項1記載の方法。

【請求項6】 融解石英るつぼを使用して単結晶シリコンを成長させるための方法において、(a) ヘリウムを含有する気泡を含む融合したケイ砂粒子から作られていて、底部及びそれから上方に延びる連続した側壁を有するるつぼを用意し、(b) 前記るつぼ内に入れた多結晶質シリコンを融解するのに十分な温度に前記るつぼを暴露し、次いで(c) 気泡サイズの拡大倍率を約1.2倍までに制限する工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項7】 融合したケイ砂粒子から作られていて、底部及びそれから上方に延びる連続した側壁を有する融解石英るつぼであって、当該るつぼの壁体の内面に隣接して気泡を含み、かつ前記気泡が急速拡散ガスを含有することを特徴とするるつぼ。

【請求項8】 前記急速拡散ガスがヘリウム又は水素である請求項7記載のるつぼ。

【請求項9】 前記気泡中に存在する急速拡散ガスが前記るつぼの高温加熱時に脱出する結果、前記るつぼの使用時における前記気泡の成長又は前記るつぼの壁体内面の破砕が低減する請求項7又は8記載のるつぼ。

【請求項10】 前記高温加熱が前記るつぼを少なくとも多結晶質シリコンの融点に等しい温度に暴露することから成る請求項9記載のるつぼ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】 本発明は融解石英るつぼに関するものであって、更に詳しく言えば、チコクウルクスキー法に従って多結晶質シリコンから単結晶シリコンを成長させるため半導体業界において使用される融解石英るつぼの製造方法に関する。

【0002】

【発明の背景】 半導体工業用の単結晶シリコンを製造するために使用されるるつぼは、シリコン成長過程において所望の結晶方位を維持するため、不純物及び包有気泡やその他の構造欠陥を含まないことが必要である。るつぼ中の気泡含量を低下させる必要に応じて、米国特許第4416680号明細書中に1つの方法が提案されている。この方法に従えば、側壁及び底部にガス透過性壁体領域を有する回転中空金型の内部に原料石英が導入される。金型の内部に原料が導入された後、電気アークのごとき熱源が金型の内部に導入され、それによって石英が融解される。加熱と同時に、ポイド(void)をつぶすため、金型を連続的に回転させながらその外部に真空を作用させることによって間隙ガスが抜取られる。かかる真空は融解及び回転の全期間を通して維持される。その後、金型の外部の真空を圧縮空気に置換することによって完成したるつぼを取出すことができる。この方法は、融解石英るつぼ製造業界全体にわたって使用されている。

【0003】 米国特許第4416680号明細書中には、上記の方法に従って製造されたるるつぼの壁体は気泡を含まないと記載されているが、実際にはそうでない。すなわち、るつぼ壁体中に形成されたポイド中には主として窒素及び酸素から成る微小な気泡が捕捉されていることが見出された。単結晶シリコンの成長に際してるつぼは真空及び高温に暴露されるから、かかる窒素及び酸素は膨張し、そして次第に大きな気泡を形成することになる。このような膨張する気泡はるつぼ内壁の破砕を引き起こし、そして単結晶シリコンの成長を中断させることがある。

【0004】 更に詳しく述べれば、単結晶シリコンを成長させるためにるつぼが使用されている場合、るつぼの内部に存在する多結晶質シリコンは溶融状態にある。溶融シリコンが融解石英るつぼの壁体と反応する結果、少量(約1mm程度)の内壁が溶解する。溶解するるつぼ壁体が気泡を含有していれば、溶解過程に気泡を包囲する材料が破砕することがある。その際、融解石英の微細なチップがるつぼ内壁から放出されることがある。これらのチップは単結晶の方位を破壊し、それによって結晶成長の歩留りを制限する可能性がある。

【0005】 るつぼ壁体中に存在する小さな気泡は、単結晶シリコンの成長に際して常に問題を引起くとは限らない。たとえば、単結晶シリコンの成長に関連して直径の小さいるつぼを使用する場合には、融液を維持するためるつぼを暴露する必要のある温度は直径の大きいるつぼの場合よりも低い。るつぼの直径が増大するに伴い、暴露温度及び暴露時間は増加する。これらの時間及び温度因子は、るつぼ壁体中における気泡の成長を大いに促進するのである。

【0006】 るつぼ壁体中における気泡の問題には、2

つの方法によって対処することができら。第1の方法は、ろつぼ壁体から気泡を完全に除去するというものである。第2の方法は、高温への暴露に際して気泡が成長するのを防止するというものである。本発明者等は後者のアプローチを採用し、そして高温加熱に際してろつぼ壁体中における気泡の成長を防止若しくは低減させるための方法を開発した。この方法はまた、融解時における全気泡数及び気泡サイズをも減少させる。気泡の低減に関するその他の試みは、米国特許第4935046及び4956208号明細書中に記載されている。これらの特許明細書中に記載された方法は、化学蒸着法によってろつぼ表面上にSiC14の層を設置するというものである。この方法は気泡を排除するという点では極めて有効であるが、多大の設備費を必要とするためにその実施は高くつく。融解石英ろつぼは多量に使用されるものであるから、それらをできるだけ経済的に製造することが重要である。本発明者等は、高温加熱に際してろつぼ壁体中における気泡の成長を低減させると共に気泡数及び気泡サイズをも減少させるための経済的な方法を開発したのである。

【0007】

【発明の概要】本発明は、上記のごとき問題の全てを解決すると共に、高温用途におけるろつぼの使用にとって特に有益であるような気泡含量の低下、気泡サイズの減少及び気泡成長の低減を示すろつぼを生み出すことのできる融解石英ろつぼ製造方法に関する。

【0008】本発明の実施に際しては、回転する融解ポット内にケイ砂粒子が投入され、そして遠心力の作用下でホウル状に成形される。次いで、熱を加えることによってケイ砂粒子同士が融合される。ヘリウム又は水素のごとき急速拡散ガスをケイ砂粒子間に流すことによって壁体中から残留ガスが排除される。こうして得られたろつぼは、融合したケイ砂粒子から成ると共に、底部及びそれから上方に延びる連続した側壁を有するものである。壁体中におけるケイ砂粒子間の空隙内に捕捉されたガスは最大約0.05%までの気泡（又はボイド）含量を生み出し、また代表的な気泡サイズは約0.0025インチ以下、好ましくは約0.0020インチ以下、そして一層好ましくは約0.0015インチ以下である。かかるろつぼの高温加熱時における気泡の成長は、従来のろつぼの場合よりも少ない。この場合の気泡（又はボイド）は、高圧のヘリウム又は水素ガスを含有している。

【0009】本発明の主たる利点は、結晶引上げのための使用に際して融解石英ろつぼの壁体中における気泡の成長が低減するという点にある。本発明のもう一つの利点は、融解石英ろつぼの壁体中における気泡数及び気泡サイズが顕著かつ経済的に減少することにある。本発明のその他の利点は、以下の詳細な説明を読むことによって当業者には自ずから明らかとなる。

【0010】本発明は特定の部品又は部品集合体を用いて具体化することができるが、その好適な実施の態様は本明細書の一部を成す添付の図面に関連して本明細書中に詳しく記載されている。

【0011】

【好適な実施の態様の詳細な説明】融解石英ろつぼは、チョクラルスキー法に従って多結晶質シリコンから単結晶シリコンインゴットを成長させるため半導体業界において使用されている。チョクラルスキー法又は結晶成長法を実施する際には、多結晶質シリコンが石英ろつぼ内に配置され、そして1420℃より高い温度で融解される。こうして得られた融液に種結晶が接触させられる。この種結晶を引上げるのに伴って単結晶シリコンインゴットが成長する。

【0012】インゴットの成長時には、溶融シリコンが融解石英ろつぼと反応する結果、ろつぼ内壁の約1mm程度が溶解する。溶解するろつぼ内壁が気泡を含有していれば、溶解過程に気泡を包囲する材料が破碎することがある。その際、融解石英の微細なチップ又は破片がろつぼ内壁から放出されることがある。分離した破片が成長中のインゴットに接触すると種々の結晶方位を生み出し、それによって結晶成長の歩留りを制限する可能性がある。

【0013】かかるろつぼの製造に当っては、純粋なケイ砂又は粒状の融解石英が回転する黒鉛製融解ポットの内部に投入される。遠心力の作用下でケイ砂は融解ポットの側面に保持されてホウル状の形態を示す。電気アークにより、ろつぼ壁体はケイ砂粒子の急速な融解を引起すのに十分な温度にまで加熱される。融解ポットの底部に設けられた一連の開口を通して真空を作用させることにより、融解時に遊離される残留ガスが除去若しくは低減させられる。

【0014】ケイ砂粒子間に存在する全てのガスが真空によって除去されるわけではない。通例、ケイ砂粒子は極めて急速に融合してポイト中にガスを閉込める。かかるガスは空気の組成にほぼ近似したものであって、主として窒素及び酸素の含量が高くなっている。すなわち、窒素は約80%の含量で存在し、また酸素は約18%の含量で存在している。更に、黒鉛電極の存在に原因する残留二酸化炭素（約1%）と並んで、少量（約1%まで）のアルゴンが存在することもある。

【0015】ろつぼ壁体中に存在するポイト中のガスは、単結晶シリコンの成長に際して使用される高温及び高真空条件への暴露によって膨張する。その結果、望ましくない気泡形成及び（又は）気泡成長が起ころことになる。本発明者等は、真空環境中ではなくヘリウム又は水素環境中において融解石英ろつぼを製造すれば気泡サイズ及び気泡数を顕著に減少させ得ることを見出した。かかる技術は、現行のアーク融解技術を使用しながら、ケイ砂粒子間に最初に存在する（主として窒素及び酸素

から成る) 残留ガスをヘリウム又は水素で置換するための手段を提供する。すなわち、先行技術によって規定されているごとく空気環境中において融解を行うのではなく、ヘリウム又は水素を用いた処理によって環境ガスが排除されるのである。最初、処理用のヘリウム又は水素はケイ砂の隙間を通して拡散して脱出する。融解の開始に伴ってケイ砂の内側にスキン層が形成され、やがて封止状態を生じる。この段階において、ヘリウム又は水素はケイ砂中を通して流れさせて、それによって残留ガスを排除すると共にケイ砂粒子間のボイドを満たす。融解操作中にヘリウムの一部が拡散によって脱出する結果、融解の完了後には、るつぼ壁体は実質的に低い気泡含量及び実質的に小さい気泡サイズを有することになる。かかるるつぼを結晶引上げ装置において使用した場合には、ヘリウム又は水素が拡散によってるつぼ壁体から脱出し続けるのに有利な条件が存在するため、従来のるつぼに比べて気泡の成長は遥かに少なくなる。

【0016】ヘリウム又は水素を含有しない従来のるつぼの場合、るつぼ壁体中のボイドは窒素、酸素及びアルゴンのごときガスで満たされている。かかるガスの存在下における融解は劣悪な気泡構造を有する不透明な材料を生み出すのであって、その中には2容量%を越えるボイドが残留する。ボイド中に閉込められた上記のガスは可動性及び溶解性に欠けるため、微細化し得ない安定なボイドが残留することになる。それに対し、ヘリウム及び水素は可動性が大きい。たとえば、ヘリウムは窒素より5桁も大きい拡散率を有すると共に、窒素より遥かに高い溶解度を有している。ボイド(又は気孔)中に捕捉されたヘリウム又は水素は、るつぼの使用時に拡散によって壁体から除去され、その結果としてボイドがつぶれることになる。

【0017】本発明の原理は、直径の大きいるつぼに適用された場合により有効である。なぜなら、直径の小さいるつぼに比べ、直径の大きいるつぼはより長い時間にわたってより高い温度に暴露されるからである。より長い暴露時間及びより高い暴露温度は気泡の成長を促進し、そして単結晶シリコン成長操作に悪影響を及ぼすのである。

【0018】かかるるつぼはまた、再装填操作に際して

も使用し得るものと予想される。再装填操作に際して使用されるるつぼは、単一装填操作の場合に比べてほぼ2倍の時間にわたって高温に暴露されるわけである。図1には、本発明の方法に従って融解石英るつぼを製造する際に使用することのできる装置が略示されている。この図は、ケイ砂粒子10を回転する黒鉛製融解ポット内に投入したところを示している。遠心力の作用下でケイ砂は融解ポットの側面に保持されてボウル状の形態を示す。電気アーク発生用の電極14によってケイ砂粒子が加熱される結果、ケイ砂が融解されかつ融合されることによつてるつぼ18が形成される。電気アークにより、るつぼ壁体はケイ砂粒子の急速な融解を引起すのに十分な温度にまで加熱される。融解ポットは回転するハウジング22内に收容されていて、後者の中にはヘリウム又は水素が導入されている。一様な間隔で設けられた複数の開口26により、ハウジング22内に存在するヘリウム又は水素がケイ砂中を通して流れる。るつぼの内壁がスキン層を形成すると、かかるヘリウム又は水素はボイド中に存在するその他のガスを排除することか可能となる。融解ポットの底部に設けられた一連の開口30を通して真空を作用させれば、ヘリウム又は水素の流れが生じ、それによってケイ砂粒子間から残留ガスが除去される。やがてケイ砂粒子同士が融合すれば、ヘリウム又は水素で満たされたボイドを含むと共に気泡サイズ及び気泡数の減少を示すようなるるつぼが得られる。なお、ヘリウム又は水素はヘリウム入口34を通してハウジング22内に導入される。

【0019】

【実施例】るつぼ壁体のボイド中に存在する空気、窒素、酸素、アルゴン及び二酸化炭素をヘリウムで置換することによって得られる改善された結果を証明するために実験を行った。本発明に従ってヘリウムで処理したるつぼ及び従来のるつぼを、19時間及び49、5時間にわたって4、5トルの減圧下で1500℃の温度に暴露した。気泡の顕微鏡検査によって代表的な気泡直径を求めた。得られた結果を下記表1中に示す。

【0020】

【表1】

る つ ぼ	融解直後の 代 表 直 径 (インチ)	19時間の真空 ベーキング後 (インチ)	気 泡 成 倍 長 率	49.5時間の真空 ベーキング後 (インチ)	気 泡 成 倍 長 率
従 来 品	0.0025	0.0050	2X	0.0068	2.7X
H ₂ 処理品	0.0015	0.0017	1.1X	0.0018	1.2X

【0021】上記の結果は、溶融状態のるつぼ中にヘリウムを流すことによって気泡サイズが減少することを示

している。19時間及び49、5時間にわたって真空ベーキングを施した後は、ヘリウム処理を受けたるつぼ

はヘリウム処理を受けない従来のるつぼに比べて僅かな気泡成長しか示さなかった。僅かな気泡成長が起こった理由は、ヘリウムによる置換が100%完全ではなかったこと、すなわちヘリウム以外のガスが気泡中に残留していたことにある。

【0022】かかる僅かな気泡成長の効果を更に検討した。3種のヘリウム-窒素混合物（すなわち、100%ヘリウム、90%ヘリウム-10%窒素、及び67%ヘリウム-33%窒素）中においてケイ砂試料を融解し、次いで5トルのアルゴン中において1730℃で60分間の真空ヘーキングを施した。100%ヘリウム中において融解した試料は気泡を全く含まず、90%ヘリウム-10%窒素中において融解した試料はやはり透明ではあったが直径約0.2mmの気泡を生じ、また67%ヘリウム-33%窒素中において融解した試料は0.5mmの気泡を数多く含むことによって不透明となった。なお、不透明度が高いことは気泡数が多いことを意味している。

【0023】以上、好適な実施の態様に関連して本発明

が記載された。本明細書を読んで理解した当業者にとっては、それ以外にも様々な変更態様が可能であることは自明であろう。前記特許請求の範囲から逸脱しない限り、かかる変更態様の全てが本発明の範囲内に含まれることを理解すべきである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法を実施するために適した装置の略図であって、半導体業界においてシリコンインゴットを成長させるために使用される融解石英るつぼの製造装置を示している。

【符号の説明】

- 10 ケイ砂粒子
- 14 電極
- 18 るつぼ
- 22 ハウジング
- 26 開口
- 30 開口
- 34 ヘリウム入口

【図1】

